

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 313**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2016** **PCT/US2016/020353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016** **WO16148914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2016** **E 16713161 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2023** **EP 3271410**

54 Título: **Formulación reactiva al isocianato para espuma de poliuretano rígida**

30 Prioridad:

17.03.2015 IT MI20150405

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

12.04.2024

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

MICHELETTI, DAVIDE;
RICCIO, ROSSELLA;
MASY, JEAN-PAUL y
PARENTI, VANNI

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 965 313 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulación reactiva al isocianato para espuma de poliuretano rígida

5 Campo

Las realizaciones se refieren a una formulación reactiva al isocianato estable al almacenamiento que incluye un poliol de polioxipropileno tipo Novolaca, y puede excluir todo poliol de poliéster, una espuma rígida de poliuretano preparada usando la formulación reactiva al isocianato y aparatos que incluyen la espuma rígida de poliuretano preparada usando la formulación reactiva al isocianato.

Introducción

Las espumas rígidas basadas en poliuretano se usan como materiales aislantes, por ejemplo, en aparatos tales como lavavajillas y refrigeradores. Estas espumas rígidas se preparan como el producto de reacción de un componente de isocianato (por ejemplo, que incluye un poliisocianato y/o un prepolímero terminado en isocianato) y un componente reactivo al isocianato que incluye uno o más polioles, una o más poliaminas, y/o uno o más aminoalcoholes. De los uno o más polioles, típicamente se incluye un poliol de poliéster, por ejemplo, como se analiza en las publicaciones n.º WO 2010/114703, WO 2010/114695, WO 2010/111021 y WO 2012/083038. El documento EP 1435366 describe una composición de poliol adecuada para la preparación de una espuma rígida a base de poliisocianato que contiene uno o más polioles de poliéter o poliéster y un agente de soplado. Sin embargo, las espumas basadas en poliuretano formadas usando polioles de poliéster podrían tener una velocidad de expansión relativamente mayor después del desmoldeo. Además, cuando el componente reactivo al isocianato incluye un agente de soplado a base de hidrocarburo tal como ciclopentano, con respecto a la estabilidad de almacenamiento (por ejemplo, apariencia clara/turbia en comparación con la separación de fases) hay un límite estricto en la cantidad del agente de soplado que se puede usar en el componente. En consecuencia, se buscan alternativas.

Resumen

Las realizaciones se pueden realizar proporcionando una composición reactiva al isocianato estable al almacenamiento para formar una espuma de poliuretano rígida. La composición reactiva al isocianato incluye un componente reactivo y un componente de agente de soplado físico de tipo hidrocarburo. El componente reactivo incluye, basado en el peso total del componente reactivo, de: (a) 5 % en peso a 30 % en peso de al menos un polioxipropileno poliol de poliéter de tipo Novolaca que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 130 a 450 mg de KOH/g, (b) 20 % en peso a 60 % en peso de al menos un poliol de poliéter de alta funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 6 a 8 y un índice de hidroxilo de 300 a 700 mg de KOH/g, (c) 2 % en peso a 30 % en peso de al menos un poliol de poliéter de baja funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 50 a 400 mg de KOH/g, (d) 2 % en peso a 30 % en peso de al menos un poliol iniciado con amina que tiene un índice de hidroxilo de 250 a 600 mg de KOH/g, siendo el poliol iniciado con amina un poliol iniciado con amina aromática, un poliol iniciado con amina cicloalifática o un poliol iniciado con amina aromática y cicloalifática, y (e) 1 % en peso a 25 % en peso de uno o más aditivos seleccionados de un catalizador, un agente de soplado químico y un tensioactivo. El componente de agente de soplado físico de tipo hidrocarburo está presente en una cantidad de al menos 10 partes en peso y menos de 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente reactivo. La composición reactiva al isocianato estable al almacenamiento no presenta separación de fases, según lo determinado por inspección visual no mejorada, durante un período de al menos 7 días en condiciones ambientales.

Descripción detallada

Las realizaciones se refieren a una formulación estable reactiva al isocianato que incluye un polioxipropileno poliol de tipo Novolaca y puede excluir todo poliol de poliéster. Las realizaciones también se refieren a una espuma de poliuretano rígida preparada usando la formulación reactiva al isocianato que incluye una formulación de polioxipropileno poliol de tipo Novolaca y aparatos que incluyen la espuma de poliuretano rígida. En particular, la formulación reactiva al isocianato incluye un componente reactivo y un agente de soplado físico de tipo hidrocarburo. El componente reactivo incluye al menos un polioxipropileno poliol de poliéter de tipo Novolaca, al menos un poliol de poliéter de alta funcionalidad, al menos un poliol de poliéter de baja funcionalidad, de al menos un poliol iniciado con amina y de uno o más aditivos, aditivos que pueden incluir catalizador, un agente de soplado químico y/o un tensioactivo. El componente reactivo puede incluir al menos un poliol propoxilado iniciado con agua o propilenglicol. En algunas realizaciones ilustrativas, el componente reactivo incluye un poliol propoxilado iniciado con propilenglicol. El agente de soplado físico de tipo hidrocarburo incluye al menos un agente de soplado físico de tipo hidrocarburo tal como ciclopentano.

El componente reactivo incluye de 5 % en peso a 30 % en peso (por ejemplo, de 5 % en peso a 25 % en peso, de 5 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 15 % en peso, etc.), basado en el peso total del componente reactivo, de al menos un polioxipropileno poliol de poliéter de tipo Novolaca que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 130 a 450 mg de KOH/g (por ejemplo, de 150 a

450 mg de KOH/g, de 200 a 400 mg de KOH/g, de 200 a 300 mg de KOH/g, etc.). Por ejemplo, el componente reactivo puede incluir de 5 % en peso a 30 % en peso de uno o más de tales polioles de polioxipropilpoliéter de tipo Novolaca.

El componente reactivo incluye además de 20 % en peso a 60 % en peso (por ejemplo, de 25 % en peso a 60 % en peso, de 30 % en peso a 60 % en peso, de 35 % en peso a 60 % en peso, de 40 % en peso a 60 % en peso, de 45 % en peso a 55 % en peso, etc.), basado en el peso total del componente reactivo, de al menos un poliol de poliéter de alta funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 6 a 8 y un índice de hidroxilo de 300 a 700 mg de KOH/g (por ejemplo, de 400 a 600 mg de KOH/g, de 450 a 550 mg de KOH/g, etc.). Por ejemplo, el componente reactivo puede incluir de 20 % en peso a 60 % en peso de uno o más de dichos polioles de poliéter de alta funcionalidad.

El componente reactivo también incluye de 2 % en peso a 30 % en peso (por ejemplo, de 5 % en peso a 25 % en peso, de 5 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 15 % en peso, etc.), basado en el peso total del componente reactivo, de al menos un poliol de poliéter de baja funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 50 a 400 mg de KOH/g (por ejemplo, de 100 a 300 mg de KOH/g, de 100 a 200 mg de KOH/g, etc.). En algunas realizaciones ilustrativas, el componente reactivo incluye dos polioles de poliéter de baja funcionalidad diferentes, por ejemplo, cada uno presente en una cantidad inferior al 10 % en peso y superior al 2 % en peso en función del peso total del componente reactivo. Por ejemplo, un diol y un triol juntos pueden comprender el al menos un poliol de poliéter de baja funcionalidad. La funcionalidad hidroxilo (medida nominal y real) del poliol de poliéter de baja funcionalidad es menor que la funcionalidad hidroxilo del poliol de poliéter de alta funcionalidad. Por ejemplo, el componente reactivo puede incluir de 2 % en peso a 30 % en peso de uno o más de dichos polioles de poliéter de baja funcionalidad.

El componente reactivo incluye además de 2 % en peso a 30 % en peso (por ejemplo, de 5 % en peso a 25 % en peso, de 5 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 20 % en peso, de 10 % en peso a 15 % en peso, etc.), basado en el peso total del componente reactivo, de al menos un poliol iniciado con amina que tiene un índice de hidroxilo de 250 a 600 mg de KOH/g (por ejemplo, de 300 a 600 mg de KOH/g, de 350 a 550 mg de KOH/g, de 400 a 500 mg de KOH/g, etc.). El poliol iniciado con amina es un poliol iniciado con amina aromática, un poliol iniciado por amina cicloalifática o un poliol iniciado con amina aromática y cicloalifática. El poliol iniciado con amina puede tener una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 8 (por ejemplo, de 2 a 6, de 2 a 5, etc.). Por ejemplo, el componente reactivo puede incluir de 2 % en peso a 30 % en peso de uno o más de dichos polioles iniciados con amina.

El componente reactivo también incluye de 1 % en peso a 25 % en peso de uno o más aditivos, aditivos que pueden incluir un catalizador, un agente de soplado químico y/o un tensioactivo, basado en el peso total del componente reactivo. Por ejemplo, el componente reactivo puede incluir de 1 % en peso a 25 % en peso total de cada uno de uno o más catalizadores, uno o más agentes de soplado químico y uno o más tensioactivos.

Cada uno de los polioles en la composición reactiva al isocianato se puede preparar por alcoxilación. Para lograr la alcoxilación, el óxido de alquileo o la mezcla de óxidos de alquileo se pueden añadir al iniciador o iniciadores en cualquier orden, y se pueden añadir en cualquier número de incrementos o añadirse continuamente. Por ejemplo, la adición de más de un óxido de alquileo al reactor al mismo tiempo puede dar como resultado un bloque que tiene una distribución aleatoria de las moléculas de óxido de alquileo, un denominado bloque heterico. Para hacer un polioxi-alquileo de bloque de un óxido de alquileo seleccionado, se puede añadir una primera carga de óxido de alquileo a una molécula iniciadora en un recipiente de reacción. Después de la primera carga, se puede añadir una segunda carga y la reacción puede llegar a completarse de forma sustancial. Cuando la primera carga y la segunda carga tienen diferentes composiciones relativas de óxidos de alquileo, el resultado puede ser un polioxi-alquileo de bloque. Es posible preparar polioles de bloque de esta manera en que los bloques formados de este modo son todos óxido de etileno, todos óxido de propileno, todos óxido de butileno, o combinaciones de los mismos. Los bloques pueden añadirse en cualquier orden, y puede haber cualquier número de bloques. Por ejemplo, es posible añadir un primer bloque de óxido de etileno, seguido de un segundo bloque de óxido de propileno. Alternativamente, se puede añadir un primer bloque de óxido de propileno, seguido de un bloque de óxido de etileno. También se pueden añadir el tercer bloque y los siguientes. La composición de todos los bloques puede elegirse para llegar a propiedades específicas del material en base al uso previsto.

Poliol de poliéter PO de tipo Novolaca

Los polioles de poliéter de tipo Novolaca son los productos de propoxilación de una resina de fenol-formaldehído, que se forma por la reacción de eliminación de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido (tal como el ácido acético glacial) seguido de ácido clorhídrico concentrado. En otras palabras, el poliol de poliéter de tipo Novolaca se prepara haciendo reaccionar un aducto de condensado de fenol y formaldehído con óxido de propileno. En algunas realizaciones, el uso de uno o más de otros óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y óxido de butileno se excluyen o se usan en una cantidad total de menos de 5 % en peso (basado en el peso total de óxidos de alquileo usados para preparar el poliol de poliéter de tipo Novolaca), de manera que el poliol de poliéter de tipo Novolaca esencialmente un producto de propoxilación (esencialmente derivado de óxido de propileno).

Para formar el poliol de poliéter de tipo Novolaca, se puede añadir una pequeña cantidad del catalizador o catalizadores ácidos a un fenol miscible, tal como ácido p-toluenosulfónico, seguido de formaldehído. El formaldehído reaccionará entre dos fenoles para formar un puente de metileno, creando un dímero por sustitución electrófila aromática entre las posiciones orto y para del fenol y el formaldehído protonado. Este dímero puede ser, por ejemplo, bisfenol F o bisfenol A. A medida que aumenta la concentración de dímeros, pueden formarse también trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores. Sin embargo, debido a que la relación molar del formaldehído con respecto al fenol se controla a algo menos de 1, la polimerización no se completa. Por lo tanto, el poliol de tipo Novolaca puede entonces alcoxilarse para aumentar el peso molecular a un nivel deseado. Se describen polioles iniciados con Novolaca, por ejemplo, en las patentes US-2.838.473; US-2.938.884; US-3.470.118; y US-3.686.101.

Los fenoles que se pueden usar para preparar el iniciador Novolaca incluyen, solo a modo de ejemplo: o-, m- o p-cresoles, etilfenol, nonilfenol, p-fenilfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, beta-naftol, beta-hidroxiantraceno, p-clorofenol, o-bromofenol, 2,6-diclorofenol, p-nitrofenol, 4-nitro-6-fenilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 3,5-dimetilfenol, p-isopropilfenol, 2-bromo-4-ciclohexilfenol, 4-t-butilfenol, 2-metil-4-bromofenol, 2-(2-hidroxipropil)fenol, 2-(4-hidroxifenol)etanol, 2-carbetoxifenol, 4-cloro-metilfenol y mezclas de los mismos. Los fenoles usados para preparar los polioles de poliéter de tipo Novolaca pueden estar no sustituidos.

Por ejemplo, los materiales de partida Novolaca se pueden preparar haciendo reaccionar un fenol con menos de 1 mol de formaldehído por mol del fenol en presencia de un catalizador ácido para formar un producto de condensación polinuclear que contiene de 2 a 5 unidades de fenol por molécula. Después, la resina Novolaca se hace reaccionar con óxido de propileno para formar un producto propoxilado que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo.

Poliol de poliéter de alta funcionalidad

El poliol de poliéter de alta funcionalidad puede ser un poliol de poliéter iniciado con sacarosa y/o sorbitol. Otros iniciadores incluyen mezclas que tienen sacarosa, sorbitol y/o al menos otro iniciador funcional inferior de manera que las mezclas de iniciador tienen una funcionalidad promedio con respecto a átomos de hidrógeno activos que varía de 3,5 a 7,0. La sacarosa se puede obtener de caña de azúcar o de remolacha azucarera, miel, sorgo, arce azucarero, fruta y similares, como entendería una persona con experiencia en la técnica. El sorbitol se puede obtener mediante la hidrogenación de D-glucosa sobre un catalizador de hidrogenación adecuado, como entendería una persona con experiencia en la técnica.

Por ejemplo, el poliol de poliéter de alta funcionalidad puede prepararse mediante la polimerización de uno o más óxidos de alquileo sobre el iniciador especificado (tal como sacarosa y/o sorbitol) en presencia de un catalizador adecuado. En algunas realizaciones ilustrativas, el único óxido de alquileo usado es óxido de propileno y otros óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y óxido de butileno se excluyen y/o usan en una cantidad total menor de 5 % en peso basado en el peso total de los óxidos de alquileo usados.

Poliol de poliéter de baja funcionalidad

El poliol de poliéter de baja funcionalidad puede iniciarse por un compuesto que tiene de 2 a 5 átomos de hidrógeno activos. Los imitadores ilustrativos incluyen agua, propilenglicol y glicerina.

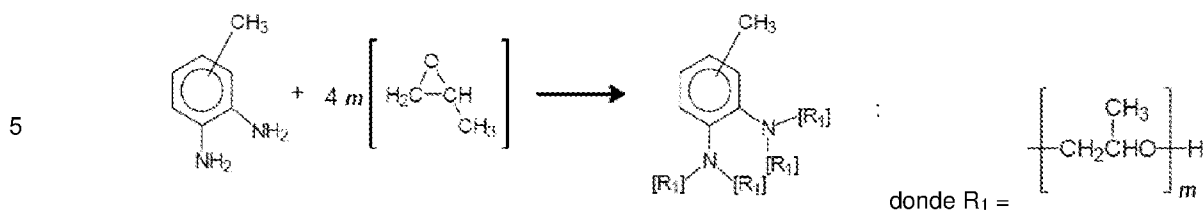
Por ejemplo, el poliol de baja funcionalidad puede prepararse polimerizando uno o más óxidos de alquileo sobre el iniciador especificado en presencia de un catalizador adecuado. En algunas realizaciones ilustrativas, el único óxido de alquileo usado es óxido de propileno y otro óxido de alquileo tal como óxido de etileno y óxido de butileno se excluyen y/o usan en una cantidad total de menos del 5 % en peso basado en el peso total de los óxidos de alquileo usados.

Poliol iniciado con amina

El poliol iniciado con amina es un poliol preparado usando una amina como iniciador y un óxido de alquileo tal como óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno.

Por ejemplo, el poliol iniciado con amina puede prepararse mediante la polimerización de uno o más óxidos de alquileo sobre el iniciador especificado en presencia de un catalizador adecuado. En algunas realizaciones ilustrativas, el único óxido de alquileo usado es óxido de propileno y otro óxido de alquileo tal como óxido de etileno y óxido de butileno se excluyen y/o usan en una cantidad total de menos de 5 % en peso basado en el peso total de los óxidos de alquileo usados. El iniciador de amina puede ser una amina aromática, una amina cicloalifática o una combinación de una amina aromática y una amina cicloalifática. Los iniciadores ilustrativos incluyen toluendiamina, fenilendiamina, diaminodifenilmetano, polifenil-polimetilen-poliamina.

Por ejemplo, el poliol iniciado con amina puede prepararse de la siguiente manera:



10 o-Toluendiamina Óxido de propileno Poliol terminado en amina

Agente de soplado físico de hidrocarburos

15 Por agente de soplado físico se entiende un agente de soplado que no es un agente de soplado químico. El agente de soplado físico puede incluir uno o más agentes de soplado físicos. En particular, los agentes de soplado químicos se conocen generalmente como aditivos de agente de soplado reactivos. Los agentes de soplado físicos no proporcionan ninguna o sustancialmente ninguna reacción química cuando se usan como agente de soplado. El agente de soplado físico puede implicar un mecanismo en el que se producen poros en un material celular para formar una espuma, proceso de fabricación de espuma que puede implicar una reacción reversible y/o endotérmica.

20 En algunas realizaciones ilustrativas, el agente de soplado físico de tipo hidrocarburo incluye uno o más de isopentano, n-pentano, ciclopentano, ciclohexano, n-hexano y 2-metilpentano. Por ejemplo, el agente de soplado físico de tipo hidrocarburo incluye al menos un ciclopentano. La composición reactiva al isocianato puede excluir todo agente de soplado de hidrofluorocarburos e hidroclorofluorocarburos.

25 Componente de isocianato

30 El componente de isocianato incluye al menos un isocianato. Los isocianatos ilustrativos incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos y prepolímeros terminados en isocianato derivados del uso de poliisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Los isocianatos ilustrativos incluyen diisocianato de tolueno (TDI) y variaciones del mismo conocidas por un experto en la técnica, y diisocianato de difenilmetano (MDI) y variaciones del mismo conocidas para el experto en la técnica. Se pueden usar otros isocianatos conocidos en la técnica del poliuretano, por ejemplo, conocidos en la técnica para su uso en espumas de poliuretano rígidas. Los productos de isocianato disponibles comercialmente ilustrativos incluyen productos PAPI™ y productos VORANATE™, comercializados por The Dow Chemical Company.

40 El componente de isocianato puede incluir un isocianato multifuncional, un prepolímero terminado en isocianato y/o un cuasi prepolímero. Los prepolímeros terminados en isocianato y cuasi prepolímeros (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar), se pueden preparar haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato con un poliol, tal como los polioles descritos anteriormente. Por ejemplo, es posible que el poliol pueda ser el componente reactivo en parte o en su totalidad. Por ejemplo, se pueden usar métodos para preparar prepolímeros y cuasiprepolímeros conocidos en la técnica, por ejemplo, conocidos en la técnica para formar espumas de poliuretano rígidas.

45 La cantidad del componente de isocianato utilizado en relación con el componente reactivo al isocianato en el sistema de reacción para formar una espuma de poliuretano se expresa como un índice de isocianato. Por ejemplo, el índice de isocianato puede ser de 100 a 300 (por ejemplo, de 100 a 200, etc.). El índice de isocianato es el número de equivalentes de grupos isocianato (es decir, restos NCO) presentes, dividido por los equivalentes totales de grupos que contienen hidrógeno reactivos al isocianato (es decir, restos OH y/o restos amina) presentes, multiplicado por 100. Considerado de otra manera, el índice de isocianato es la relación de los grupos isocianato sobre los átomos de hidrógeno reactivos al isocianato presentes en una formulación, dada como un porcentaje. Por lo tanto, el índice de isocianato expresa el porcentaje de isocianato realmente usado en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato teóricamente requerida para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo al isocianato usado en una formulación.

55 Composición de espuma de poliuretano

60 Las características de curado de una formulación de formación de espuma de poliuretano son importantes, por ejemplo, con respecto a las aplicaciones de vertido *in situ* como se usa comúnmente para aplicaciones de aparatos. Por ejemplo, los armarios de refrigerador, congelador y/o lavavajillas pueden aislarse ensamblando parcialmente una carcasa exterior y un revestimiento interior, y manteniendo la carcasa y el revestimiento en posición de modo que se forme una cavidad entre ellos. A continuación, la formulación de espuma de poliuretano puede introducirse en la cavidad, donde se expande para llenar la cavidad. La espuma de poliuretano proporciona aislamiento térmico y puede impartir resistencia estructural al conjunto (por ejemplo, cuando la espuma es una espuma rígida).

En algunas realizaciones ilustrativas, el proceso de preparación de la espuma de poliuretano puede practicarse junto con métodos de inyección asistida por vacío (VAI), por ejemplo, como se describe en las publicaciones núm. WO 2007/058793 y/o WO 2010/046361. Por ejemplo, la mezcla de reacción de formación de espuma puede inyectarse en una cavidad de molde sellada que se mantiene a una presión reducida. Usando el proceso VAI, la presión del molde se reduce a 300 a 950 mbar (30 a 95 kPa), de 400 a 900 mbar (40 a 90 kPa) y/o de 500 a 850 mbar (50 a 85 kPa), antes o inmediatamente después de cargar la composición o composiciones formadoras de espuma en el molde.

La forma de curado de la espuma de poliuretano puede ser importante. Por ejemplo, con respecto a la fabricación de aparatos, la formulación de espuma debe curarse rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable, por ejemplo, de modo que el armario acabado pueda retirarse de manera oportuna. Esta característica generalmente se denomina tiempo de “desmolde” y afecta directamente a la velocidad a la que se pueden producir los armarios. Los armarios ilustrativos incluyen un refrigerador y un lavavajillas. Además, las características de curado del sistema afectan a una propiedad conocida como “índice de flujo” o simplemente “flujo”. Una formulación de espuma se expandirá a una determinada densidad (conocida como “densidad de elevación libre”) si se permite que se expanda contra restricciones mínimas. Cuando la formulación necesita llenar una estructura de armario, su expansión está algo limitada de varias maneras. Por ejemplo, la espuma puede necesitar expandirse principalmente en una dirección vertical (en lugar de horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como resultado, la formulación debe expandirse contra una cantidad significativa de su propio peso.

La formulación de espuma también puede necesitar ser capaz de fluir alrededor de las esquinas y en todas las porciones de cavidades de pared, como se define por la estructura de armario. Además, la cavidad puede tener una ventilación limitada o nula, por lo que la atmósfera en la cavidad puede ejercer presión adicional sobre la espuma expandible. Debido a estas restricciones, puede ser necesario una mayor cantidad de la formulación de espuma para llenar la cavidad de la que se predeciría a partir de la densidad de elevación libre sola. La cantidad de formulación de espuma necesaria para llenar mínimamente la cavidad puede expresarse como una densidad de llenado mínima (es decir, el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación de la densidad de llenado mínima a la densidad de elevación libre es el índice de flujo. El índice de flujo es idealmente 1,0, pero es del orden de 1,5 en formulaciones comercialmente prácticas. Se prefiere el índice de flujo inferior para producir espuma de menor densidad para aplicaciones de aparatos.

Las modificaciones a las formulaciones de espuma que favorecen un bajo factor k tienden a tener un efecto adverso en el tiempo de desmolde y/o el índice de flujo. Lo que se desea es una formulación de espuma rígida que proporcione una baja espuma de factor k y que proporcione un índice de flujo bajo y/o un tiempo de desmolde corto.

Según realizaciones ilustrativas, la composición de poliuretano excluye todo poliol de poliéster. La expresión polioles de poliéster abarca polioles que se producen por reacción de ácido o compuestos de anhídrido polifuncionales con alcoholes polifuncionales, para formar un grupo funcional de poliéster dentro del poliol. Por ejemplo, el compuesto de poliuretano excluye todo poliol de poliéster alifático y todo poliol de poliéster aromático. Los polioles de poliéster ilustrativos se analizan en las publicaciones internacionales n.º WO 2010/114703, WO 2010/114695, WO 2010/111021 y WO 2012/083038.

La composición de espuma de poliuretano puede incluir componentes opcionales (se puede usar uno o más de dichos componentes) que se conocen en la técnica para su uso en espumas de poliuretano rígidas y conocidas en la técnica para su uso en espumas de poliuretano rígidas para aparatos (domésticos y comerciales). Los componentes opcionales ilustrativos incluyen retardantes de llama, reticulantes, cargas, pigmentos, agentes dispersantes, estabilizadores celulares y modificadores de la viscosidad. Por ejemplo, el componente opcional incluye retardantes de llama a base de halógeno, retardantes de llama no basados en halógeno, sulfato de bario, carbonato de calcio, grafito, negro de carbón, dióxido de titanio, óxido de hierro, microesferas, trihidrato de alúmina, wollastonita, fibras de vidrio preparadas (caída o continua), fibras de poliéster y otras fibras poliméricas.

Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario. Todos los valores de peso molecular se basan en el peso molecular promedio en número, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos

Los materiales utilizados principalmente son los siguientes:

Poliol 1 Un poliol propoxilado iniciado con sorbitol, que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 6, un índice de hidroxilo de 460 a 495 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 g/mol (comercializado por The Dow Chemical Company como VORANOL™ RN 482).

Poliol 2 Un poliol propoxilado iniciado con glicerina, que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 3, un índice de hidroxilo de aproximadamente 156 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000 g/mol (comercializado por The Dow Chemical Company como VORANOL™ CP 1055).

5	Poliol 3	Un poliol propoxilado iniciado con propilenglicol, que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2, un índice de hidroxilo de 106 a 114 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000 g/mol (comercializado por The Dow Chemical Company como VORANOL™ 1010L).
10	Poliol 4	Un poliol propoxilado iniciado con toluendiamina que es un poliol terminado en amina, que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 4 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 430 mg de KOH/g (comercializado por The Dow Chemical Company como TERCAROL™ 5903).
15	PO Polioli Novolaca	Un poliol de óxido de propileno iniciado con resina aromática, que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de aproximadamente 3,4, un índice de hidroxilo de aproximadamente 252 mg de KOH/g y una viscosidad a 50 °C de aproximadamente 6500 cSt. El poliol se sintetiza por reacción de un iniciador de resina fenólica Novolaca sólido con óxido de propileno puro. El iniciador de resina novolaca fenólica tiene un índice de hidroxilo de 531 mg de KOH/g a 551 mg de KOH/g, un contenido de fenol de aproximadamente 3000 ppm, un contenido de agua de aproximadamente 2000 ppm, y es comercializado por The Dow Chemical Company. La síntesis se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable de 20 L. En particular, se añaden aproximadamente 6445 gramos del iniciador de resina fenólica Novolaca en el reactor con aproximadamente 30,5 gramos de una solución de KOH al 45 % en agua. Después de una etapa de vacío a 125 °C, se alimentan gradualmente 6810 gramos de óxido de propileno al reactor durante un período de aproximadamente 11 horas. Después de eso, se deja que la reacción continúe durante un período de aproximadamente 5 horas antes de que se neutralice el KOH mediante la adición de una cantidad estequiométrica de ácido acético.
20		
25		
30	PO-EO Polioli Novolaca	Un poliol de óxido de etileno y óxido de propileno iniciado con resina aromática, que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de aproximadamente 3,4, un índice de hidroxilo de 189 mg de KOH/g a 203 mg de KOH/g y una viscosidad a 25 °C de 7000 cSt a 10.000 cSt (comercializado por The Dow Chemical Company como IP 585 Polyol).
35	Poliéster 1	Un poliol de poliéster aromático (comercializado por The Dow Chemical Company como IP 9006 Polyester Polyol).
40	Poliéster modificado 1	El poliol de poliéster aromático IP 9006 modificado con macromoléculas de éter de glicidilo, que puede actuar como compatibilizador de agente de soplado de tipo hidrocarburo, similar al descrito en la solicitud PCT n.º: PCT/US14/056699.
45	Poliéster 2	Un poliol de poliéster formulado para espumas rígidas, que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2,0, un índice de hidroxilo de 240 mg de KOH/g, un peso molecular promedio de 470 g/mol y una viscosidad de 3250 MPa*s (comercializado por Stepan como STEPANPOL® PS-2352).
50	Tensioactivo	Un tensioactivo
55	Catalizadores	Con un total de 3,0 % en peso, basado en el peso total de la formulación reactiva al isocianato, los catalizadores incluyen 0,6 % en peso de Catalizador 1 (un catalizador de amina terciaria, comercializado como Dabco® TMR-30 por Air Products), 0,1 % en peso de Catalizador 2 (un catalizador que es una solución de acetato de potasio en dietilenglicol, comercializado como Dabco® K2097 por Air Products), 1,2 % en peso de Catalizador 3 - PMDETA (un catalizador de amina terciaria, comercializado como Polycat® 5 por Air Products), y 1,1 % en peso de Catalizador 4-DMCHA (un catalizador de amina terciaria, comercializado como Polycat® 8 por Air Products).
60	Formulaciones de componentes reactivos al isocianato	
	Las formulaciones reactivas al isocianato del Ejemplo de trabajo 1 y los Ejemplos comparativos A-D se mezclan cada una según las formulaciones indicadas a continuación en la Tabla 1.	
65	Tabla 1	

	Ejemplo de trabajo 1 (% en peso)	Ejemplo comparativo A (% en peso)	Ejemplo comparativo B (% en peso)	Ejemplo comparativo C (% en peso)	Ejemplo comparativo D (% en peso)
Poliol 1	49,4	49,4	49,4	49,4	49,4
Poliol 2	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Poliol 3	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4
Poliol 4	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
PO Novolaca	13,5	--	--	--	--
PO-EO Novolaca	--	13,5	--	--	--
Poliéster 1	--	--	13,5	--	--
Poliéster 1 modificado	--	--	--	13,5	--
Poliéster 2	--	--	--	--	13,5
Tensioactivo	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Catalizadores	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Propiedades de formulación reactiva al isocianato después de 1 semana (a) a temperatura ambiente, mezclada con CP (ciclopentano)					
Compatibilidad con CP 16 partes en peso	Clara	Turbia	Separación de fases	Clara	Turbia
Compatibilidad con CP 18 partes en peso	Turbia	Separación de fases	Separación de fases	Separación de fases	Separación de fases
Compatibilidad con CP 20 partes en peso	Separación de fases	Separación de fases	Separación de fases	Separación de fases	Separación de fases

Cada una de las formulaciones del Ejemplo de trabajo 1 y de los Ejemplos comparativos A-D se evalúa en términos de su compatibilidad con el ciclopentano. En particular, cada una de las formulaciones se mezcla por separado con 16 partes en peso (basado en 100 partes de las formulaciones reactivas al isocianato), 18 partes en peso y 20 partes en peso de ciclopentano. Estas formulaciones mezcladas con ciclopentano se mantienen en un frasco de vidrio de laboratorio (250 mL) durante una semana (7 días) en condiciones ambientales (es decir, temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C y temperatura atmosférica de aproximadamente 1 atm), el aspecto de cada formulación se observa visualmente por medio de una inspección visual no mejorada. Con referencia a la Tabla 1, por una notación de clara se entiende que la formulación permaneció sustancialmente transparente, similar a cuando la formulación se mezcló primero con ciclopentano. Por una notación de turbia se entiende que la formulación desarrolló un aspecto blanco, pero sin una cantidad observable de separación de fases. Por una notación de separación de fases se entiende que la formulación desarrolló un aspecto con separación de fases, en el que se cree que el ciclopentano y posiblemente otros componentes precipitaron de una solución líquida que incluye principalmente polioli. Las notaciones clara y turbia se interpretan como formulaciones estables al almacenamiento, siendo preferible una notación de clara. Una notación de la separación de fases se interpreta como una formulación estable sin almacenamiento.

Con respecto a la Tabla 1, se observa que el Ejemplo de trabajo 1 demuestra una estabilidad de almacenamiento mejorada con respecto a 16 partes en peso de ciclopentano en comparación con los Ejemplos comparativos A, B y D. Además, el Ejemplo de trabajo 1 demuestra una estabilidad de almacenamiento mejorada con respecto a 18 partes en peso de ciclopentano en comparación con todos los Ejemplos comparativos A a D. A 20 partes en peso de ciclopentano, tanto el Ejemplo de trabajo 1 como los Ejemplos comparativos A a D demuestran un aspecto con separación de fases. En general, el Ejemplo de trabajo 1 proporciona la capacidad de agregar al menos 18 partes en peso de ciclopentano y tener aún estabilidad de almacenamiento (según se define en la presente memoria), mientras que los Ejemplos comparativos A a D no proporcionan dicha estabilidad de almacenamiento.

Espumas

Las muestras de espuma rígida a base de poliuretano se preparan usando las formulaciones reactivas al isocianato del Ejemplo de trabajo 1 y los Ejemplos comparativos B, C y D, cada una mezclada con 16 partes en peso de ciclopentano, y una formulación de isocianato que consiste en VORANATE™ M220 (un diisocianato de difenilmetano polimérico denominado PMDI, comercializado por The Dow Chemical Company). En particular, las muestras de espuma se preparan usando máquinas de inyección de alta presión y equipos de dispensación de Afros-Cannon. Los polioles formulados y el agente de soplado se premezclan (es decir, 100 partes en peso del componente reactivo al isocianato y 16 partes en peso de ciclopentano). Cada uno del poliol formulado, el agente de soplado y el componente de isocianato se procesan en una máquina de inyección de alta presión a una temperatura de 20 ± 2 °C utilizando una presión de mezcla de 150 ± 20 bar (15000 ± 2000 kPa). La presión en el molde es de aproximadamente 1 atm. El índice de isocianato es de 115 a 117 para todas las muestras de espuma preparadas.

Tabla 2

	Ejemplo de trabajo 2	Ejemplo comparativo E	Ejemplo comparativo F	Ejemplo comparativo G
Formulación de espuma				
Poliol formulado (partes en peso)	100,0 (Ejemplo de trabajo 1)	100,0 (Ejemplo comparativo B)	100,0 (Ejemplo comparativo C)	100,0 (Ejemplo comparativo D)
Ciclopentano (partes en peso)	16	16	16	16
Isocianato	146	147	147	146
Propiedades de la espuma				
Tiempo de crema (s)	4	3	3	3
Tiempo de gelificación (s)	38	34	35	33
Tiempo libre de pegajosidad (s)	48	47	44	47
FRD 24 horas (kg/m³)	21,9	21,4	21,3	21,7
Índice de flujo	1,332	1,364	1,358	1,326
Brett MFD (kg/m³)	29,1	29,3	28,9	28,8
Sobreempaquetado de Brett (%)	15,0	15,2	15,5	15,5
Brett ADD	0,6	0,5	0,6	0,5
Densidad moldeada de Brett (kg/m³)	33,5	33,7	33,2	33,3
Resistencia a la compresión cutánea de Brett corregida a $d=32$ (kg/m³ (kPa))	129,6	132,3	128,9	127,0
Brett Lamda a 10 °C Inferior (mW/m² K)	19,39	19,29	19,26	19,26
Expansión del desmolde a los 4 min (mm)	4,4	5,9	5,9	5,4

Las muestras de espuma se evalúan para determinar la reactividad, flujo, distribución de densidad, resistencia a la compresión, conductividad térmica y propiedades de desmoldeo. Las propiedades se determinan según los siguientes protocolos:

(1) Reactividad y densidad de elevación libre (FRD): Se prepara una espuma de caja de elevación libre para medir la reactividad de la formulación y la FRD de la espuma. El tiempo de crema, el tiempo de gelificación y el tiempo libre de pegajosidad se registran durante el aumento de espuma. La FRD se mide 24 horas después de la formación de espuma. El tiempo de crema se determina como el tiempo que tardan burbujas finas en aparecer en una superficie de mezcla de reacción de la muestra. El tiempo de gelificación se determina como el tiempo que tarda el aspecto de "cuerdas" de material pegajoso en aparecer si se retira una espátula después de tocar una superficie de la muestra. La FRD se mide según ASTM D-1622.

(2) Propiedades físicas de espuma: Las propiedades físicas de la espuma se evalúan utilizando un molde Brett con las dimensiones estándar de $200 \times 20 \times 5$ centímetros cúbicos (cm³), llenado en un ángulo de 45° e inmediatamente elevado a la posición vertical. El molde se mantiene a 45 °C. Se determina la densidad de llenado mínima (MFD) (que depende de la presión en el molde) y se produce un panel a 15 % de sobreempaquetado (OP). El sobreempaquetado

se define como la densidad moldeada (MD) dividida por la MFD. La MD se calcula a partir de la masa del panel Brett dividido por su volumen (en la presente memoria, 20 litros). El flujo del sistema se mide mediante el índice de flujo (FI; FI=MFD/FRD). La desviación de densidad media (ADD) se calcula en función de la densidad de las muestras cortadas a lo largo del esquema de panel de Brett que se muestra a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

cm	Número de muestra	Método
10	17	DDP
	16	DDP
	15	DDP
15	14	CS + ADD
	13	DDP
	12	DDP
20	11	DDP
	10	CS + ADD
	9	DDP
25	8	DDP
	7	CS + ADD
	6	DDP
30	5	DDP
	4	CS + ADD
	20	Lambda inferior
35	3	CS + ADD
	2	DDP
	1	DDP

En particular, la ADD se calcula según la siguiente Fórmula (1):

$$ADD = \frac{\sum_{i=1}^n |d - d_i|}{n}$$

Fórmula (1)

mientras que, n = número de muestras; d= densidad promedio; di=densidad de la i-ésima muestra.

La resistencia a la compresión (CS) y las muestras de ADD se obtienen a partir de muestras dimensionadas uniformemente separadas cortadas a lo largo de la longitud del panel Brett, como se muestra en la Tabla 3. La CS se mide según ISO 844 en 5 muestras a lo largo del panel Brett. Todas las muestras de CS informadas se miden al 10 % de deflexión.

El valor Brett Lambda, es decir, la conductividad térmica (Lambda), se mide según ISO 12939-01/ DIN 52612 y se lleva a cabo con equipos LaserComp® Fox 200 a una temperatura media de 10,0 °C. En particular, el valor Brett Lambda se mide como la cantidad de calor que se transfiere a través de la espuma como dependiente de la masa, longitud, tiempo y temperatura.

La expansión del desmolde se determina utilizando un molde Jumbo (70x40x10 cm³) mantenido a 45 °C. Los paneles Jumbo producidos con un nivel del factor de sobreempaquetado (OP) de 15 % se desmoldean a los 6 minutos más el tiempo de curado de 2 minutos. La expansión posterior de la espuma se mide 24 horas después del desmoldeo.

- 5 Con respecto a las muestras de espuma para el Ejemplo de trabajo 2 y los Ejemplos comparativos E a G, se observa que se logra una mejora significativa con respecto a la expansión del desmolde cuando se usa el poliol Novolaca PO en la formulación de poliol (es decir, en el componente reactivo al isocianato), mientras que las propiedades generales de la espuma y la formación de espuma son similares a las de los Ejemplos comparativos E a G. Por ejemplo, el Ejemplo de trabajo 2 logra una mejora con respecto a la expansión del desmolde mientras aún logra un buen Brett
- 10 Lambda, es decir, conductividad térmica, lo que da como resultado un buen aislamiento térmico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición reactiva al isocianato estable al almacenamiento para formar una espuma de poliuretano rígida, comprendiendo la composición:

un componente reactivo que incluye, basado en el peso total del componente reactivo, de:

- (a) 5 % en peso a 30 % en peso de al menos un poliol de poliéter de polioxipropileno de tipo Novolaca que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 130 a 450 mg de KOH/g,
- (b) 20 % en peso a 60 % en peso de al menos un poliol de poliéter de alta funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 6 a 8 y un índice de hidroxilo de 300 a 700 mg de KOH/g,
- (c) 2 % en peso a 30 % en peso de al menos un poliol de poliéter de baja funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 50 a 400 mg de KOH/g,
- (d) 2 % en peso a 30 % en peso de al menos un poliol iniciado con amina preparado a partir de un óxido de alqueno y que tiene un índice de hidroxilo de 250 a 600 mg de KOH/g, siendo el poliol iniciado con amina un poliol iniciado con amina aromática, un poliol iniciado con amina cicloalifática o un poliol iniciado con amina aromática y cicloalifática, y
- (e) 1 % en peso a 25 % en peso de uno o más aditivos seleccionados de un catalizador, un agente de soplado químico y un tensioactivo; y

un componente de agente de soplado físico de tipo hidrocarburo presente en una cantidad de al menos 10 partes en peso y menos de 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente reactivo, donde la composición reactiva al isocianato no presenta separación de fases, según lo determinado por inspección visual no mejorada, durante un período de al menos 7 días en condiciones ambientales.

2. La composición según la reivindicación 1, donde la composición excluye todo poliol de poliéster.
3. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la cantidad de agente de soplado físico de tipo hidrocarburo es al menos 16 partes en peso y menos de 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente reactivo.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el componente reactivo incluye un diol y un triol como polioles de poliéter de baja funcionalidad, estando presente cada uno del diol y el triol en una cantidad inferior a 10 % en peso, basado en el peso total del componente reactivo.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el agente de soplado físico de tipo hidrocarburo incluye uno o más de isopentano, n-pentano, ciclopentano, ciclohexano, n-hexano y 2-metilpentano.

6. Un sistema de reacción para formar una espuma de poliuretano rígida, comprendiendo el sistema:

- (a) la composición reactiva al isocianato estable al almacenamiento para formar una espuma de poliuretano rígida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
- (b) un componente de isocianato, teniendo el sistema de reacción un índice de isocianato de 100 a 300.

7. Una espuma de poliuretano rígida preparada usando el sistema de reacción según la reivindicación 6.
8. Un aparato que incluye la espuma rígida de poliuretano de la reivindicación 7.